

THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: **MINAMIDA, Yukihiro, et al.**

Group Art Unit: 1713

Serial No.: 10/668,964

Examiner: **Not Yet Assigned**

Filed: **September 24, 2003**

P.T.O. Confirmation No.: 1481

For. **SOLVENT-FREE MOISTURE-CURABLE HOT MELT URETHANE RESIN COMPOSITION**

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Date: January 26, 2004

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

Japanese Appln. No. 2002-282885, filed September 27, 2002

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copy.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,

ARMSTRONG, KRATZ, QUINTOS,
HANSON & BROOKS, LLP

Donald W. Hanson
Attorney for Applicants
Reg. No. 27,133

DWH/bjb
Atty. Docket No. **031206**
Suite 1000
1725 K Street, N.W.
Washington, D.C. 20006
(202) 659-2930



23850

PATENT TRADEMARK OFFICE

05P14827~14832
US

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

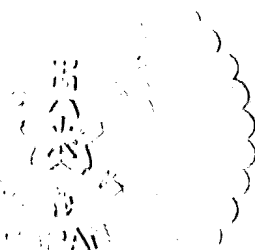
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 9 月 2 7 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 8 2 8 8 5
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 2 8 2 8 8 5]

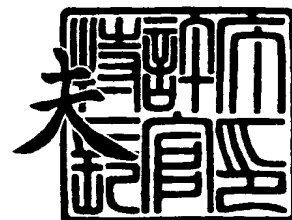
出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社
Applicant(s):



2 0 0 3 年 1 0 月 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 0 6 0 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 PX010851

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09J175/04

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府堺市上 1 1 0 - 3 7

 【氏名】 南田 至彦

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府和泉市寺門町 2 丁目 4 - 4

 【氏名】 今中 正能

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府高石市東羽衣 3 - 1 0 - 5 - 7 0 8

 【氏名】 田中 浩二郎

【特許出願人】

 【識別番号】 000002886

 【氏名又は名称】 大日本インキ化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100088764

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 高橋 勝利

 【電話番号】 03-5203-7757

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 008257

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9700878

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー (A)、モルフォリンエーテル系架橋触媒 (B)、及びイオウ原子含有有機酸 (C) を必須成分とすることを特徴とする無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物。

【請求項 2】 イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー (A) の末端イソシアネート基が、ジフェニルメタンジイソシアネート類のイソシアネート基からなる請求項 1 記載の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物。

【請求項 3】 モルフォリンエーテル系架橋触媒 (B) が、2, 2'-ジモルホリノエチルエーテル、及び／又はジ(2, 6-ジメチルモルホリノエチル)エーテルである請求項 1 記載の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物。

【請求項 4】 イオウ原子含有有機酸 (C) が、スルホン酸類、スルフィン酸類、芳香族スルホン酸類から選ばれる少なくとも一種のイオウ原子含有有機酸である請求項 1 記載の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物。

【請求項 5】 イオウ原子含有有機酸 (C) の酸度関数が -2 以下である請求項 1 記載の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物。

【請求項 6】 イオウ原子含有有機酸 (C) が、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、2-ヒドロキシー-1-エタンスルホン酸より選ばれる少なくとも一種である請求項 1 記載の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、長時間加熱溶融された場合の粘度安定性に優れ、且つ、湿気との架橋反応性に優れた新規にして有用なる無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】



従来、反応性を有し常温で固形の樹脂を加熱溶融させ、接着剤やコーティング材に用いることは反応性ホットメルト樹脂としてよく知られており、多くの反応性ホットメルト樹脂組成物の主成分として、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーが用いられている。

【0003】

更に、ポリイソシアネート成分としては、多くの場合、反応性や安全性の面から芳香族ポリイソシアネートで蒸気圧の低いジフェニルメタンジイソシアネート類が使用されている。このジフェニルメタンジイソシアネート類のイソシアネート基の内、パラ位に位置するものは反応性が高く、反応性ホットメルトとして使用された場合に良好な架橋性を呈するのに有用である。反面、その高い反応性から湿気の無い条件下でもプレポリマー自身に存在するウレタン結合や尿素結合と反応してそれぞれアロファネート結合やビュレット結合を生成し、結果的には高分子量化して系の粘度が上昇し易い。特に反応性ホットメルト樹脂として使用する場合に一般的に100～130℃に加熱溶融するがこの溶融加熱時に上記の高分子量化が起こった場合、経時に増粘が起こり塗布量の変化や基材に対する濡れ性の変化等の性能上不具合が発生し、極端な場合は溶融装置や塗布装置の内部でゲル化が起こり使用出来ないという問題が生じる。

【0004】

このため種々の改善策が提案されているが何れも溶融時の副反応を抑える低反応化と、反応性ホットメルトとして使用される場合の架橋性を上げる室温での高反応化の相反する二つの性能を追求することとなる。例えば、溶融時の経時の増粘を防ぐために、プレポリマーを構成するポリイソシアネートに反応性の低い脂肪族ポリイソシアネートを用いる方法は有用であるが、室温での反応性も低いために反応性ホットメルトとして使用した場合の架橋性に乏しく実用上問題があると共に、一般に脂肪族ポリイソシアネートの蒸気圧はジフェニルメタンジイソシアネート類に比べて高いために安全性の点でも問題を有していた。同様に芳香族ポリイソシアネートとして反応性の低いイソシアネート基を有するトリレンジイソシアネートまたは2,4-ジフェニルメタンジイソシアネートの使用も提案されているが、脂肪族イソシアネートの場合と同様に反応性に低さによる架橋特性の間

題がある。前者の場合は脂肪族イソシアネートと同様蒸気圧の高さからくる安全性の問題もある。

【0005】

一方、これらの低反応性のイソシアネートを使用したプレポリマーの架橋の遅さを改良する場合や、反応性が高い4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの場合でも室温程度の比較的低い温度での架橋をより促進したい場合に架橋促進剤の添加が必要である。この場合、従来一般的に用いられている架橋促進剤、例えばジエチレントリアミンに代表されるアミン系触媒、ジブチル錫ジラウレートに代表される金属系触媒では室温での架橋性を上げるが同時に熔融時の副反応も促進してしまうため、実用上問題であった。

【0006】

かかる問題の改良策として、特許第2960323号公報では、反応性ポリウレタンプレポリマーに、2, 2'-ジモルホリノエチルエーテルもしくはジ(2, 6-ジメチルモルホリノエチル)エーテルであるモルフォリンエーテル系架橋触媒を0.05~0.15重量%の範囲で含む反応性ポリウレタンホットメルト接着剤が、熔融時の熱安定性と、室温での反応性に比較的有效であることが示されている。しかし、これらのモルフォリンエーテル系架橋触媒は触媒活性が低く、室温での架橋性を上げるために触媒量を増やした場合は、実用上支障のある程に熔融時の増粘が起りやすく問題であった。

【0007】

更に、特開2001-40320号公報において、イソシアネート基含有化合物100重量部に対し、有機燐系化合物1~20重量部及びモルフォリン系アミン化合物0.1~1重量部を必須成分とすることで、速やかな湿気硬化性と加熱熔融時の熱安定性を両立させた湿気硬化性接着剤組成物が提案されている。しかしながら、有機燐系化合物の熱安定性向上効果は低く、熱安定性を向上するために使用量を増やした場合は架橋性が著しく低下する。更に、有機燐系化合物の含有量が多いことから、湿気硬化後の耐久性、特に耐湿熱性が著しく低下するために実用上問題であった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、室温で高い架橋性を有し、且つ熔融時の経時増粘が少ない、粘度安定性に優れる新規にして有用なる無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物を提供することである。

【0009】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーに、架橋促進剤としてモルフォリンエーテル系架橋触媒を用い、更に反応抑制剤としてイオウ原子含有有機酸を用いることにより室温での優れた架橋特性を有し、且つ加熱熔融時の増粘を抑制出来ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

即ち、本発明は、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（A）、モルフォリンエーテル系架橋触媒（B）、及びイオウ原子含有有機酸（C）を必須成分とすることを特徴とする無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物を提供するものである。

【0011】**【発明の実施の形態】**

本発明を実施するにあたり、必要な事項を以下に述べる。

【0012】

本発明の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物は、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（A）〔以下、プレポリマー（A）と云う〕、モルフォリンエーテル系架橋触媒（B）、及びイオウ原子含有有機酸（C）を必須成分とする。

【0013】

本発明で使用するプレポリマー（A）とは、ポリオール成分とポリイソシアネート成分との反応により得られる分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーをいう。

【0014】

プレポリマー (A) は、ポリオール成分とポリイソシアネート成分をイソシアネートのイソシアネート基 (NCO基) 当量とポリオールの水酸基 (OH基) 当量の比が1を超えて、即ちNCO基を過剰で反応させNCO基が残存するように反応させて得られる。NCO基/OH基の当量比は、通常、好ましくは1.1～5.0の範囲であり、より好ましくは1.5～3.0の範囲である。NCO基/OH基の当量比がかかる範囲であるならば、適度な粘度となり良好な加工適性が得られ、且つ初期凝集力と接着強度に優れる。

【0015】

本発明で使用するプレポリマー (A) の架橋性は、それぞれのイソシアネート基と湿気が反応して開始される湿気架橋反応により可能となる

【0016】

一方、無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂のホットメルトとは、常温では固体であり熔融すると液状となる性質もしくは物質を総称する。エチレン酢ビ系に代表されるホットメルト型接着剤が知られている。ホットメルトは無溶剤であるとともに常温では固形でありながら熱を加えると熔融して塗布できる状態となり冷却により再度凝集力が出る状態となるため、例えば、無溶剤型の接着剤やコーティング材として有用である。

【0017】

本発明の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物は、上記の湿気架橋反応性 (湿気硬化性) とホットメルト性を有し、架橋樹脂とホットメルト樹脂の長所を併せ持ったタイプの樹脂である。本発明の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物において、湿気架橋反応性 (湿気硬化性) はイソシアネート基に起因し、ホットメルト性は選択するプレポリマーの構造により得られる。

【0018】

本発明の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物は、上記のプレポリマー (A) を主成分とし、必要に応じて粘着付与剤、ワックス、可塑剤、ウレタン化反応触媒、安定剤、整泡剤、充填材、熱可塑性樹脂、顔料、蛍光増白剤等の添加剤が、それぞれ単独もしくは複数添加されたものをいう。

【0019】

本発明の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物を構成するプレポリマー（A）は、ポリオール成分とポリイソシアネート成分を反応して得られるが、プレポリマー（A）の軟化点が、好ましくは40～120℃の範囲であればその他のポリオール成分を併用してもよく、併用するポリオール成分やポリイソシアネート成分の種類は特に制限しない。

【0020】

プレポリマー（A）の軟化点の調整方法は、以下の4種類の調整方法に大別され、即ち、①分子量による調整、②ポリエステルポリオールのポリエチレン鎖の結晶性による調整、③ポリオール成分やポリイソシアネート成分の芳香族構造による調整、④ウレタン結合の含有量による調整等がある。①の調整方法に関しては、通常、高分子量化することにより軟化点が上がり、低分子量化により軟化点が下がる。分子量の調整は、例えば、ポリイソシアネート成分とポリオール成分のモル比による調整、高分子ポリオールの使用、高分子ポリマーの添加等がある。また、②の調整方法に関しては、通常、結晶性脂肪族ポリオールのアルキル基含有量が高い場合に軟化点が上がり、該アルキル基の含有量が少ない場合は軟化点が低くなる。更に、通常、結晶性脂肪族ポリオールの含有量が多い場合に軟化点が上がり、反対に結晶性脂肪族ポリオールの含有量が少ない場合は軟化点が低くなる。③の調整方法に関しては、通常、芳香族含有量が高い場合は軟化点が高くなり、反対に芳香族含有量が少ない場合は軟化点が低くなる。④の調整方法に関しては、通常、ウレタン結合の含有量が多い場合は軟化点が高く、ウレタン結合含有量が少ない場合は軟化点が低くなる。これらの方法を適宜組み合わせて、用途に適したイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（A）を得ることが出来る。尚、本発明では、プレポリマー（A）の軟化点の調整方法として、上記①～④の調整方法のみに限定しない。

【0021】

本発明で使用するプレポリマー（A）を構成するポリオール成分としては、例えば、ポリエステル系ポリオール、ポリエーテル系ポリオール、又はこれらの混合物若しくは共重合物が挙げられる。更に、アクリル系ポリオール、ポリカーボ

ネート系ポリオール、ポリオレフィン系ポリオール、ひまし油系ポリオール、多価アルコール等、又はこれらの混合物若しくは共重合物などが挙げられる。

【0022】

上記ポリエステル系ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサングジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 8-オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、ビスフェノールAのEOまたはPO付加物などの1種または2種以上のジオールとコハク酸、マレイン酸、アジピン酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などのジカルボン酸の1種または2種以上との縮合物などが挙げられる。その他、前記したグリコール成分を開始剤とする γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどの開環重合物も使用できる。尚、本発明において、EOとはエチレンオキシド、POとはプロピレンオキシドを意味する。

【0023】

また、ポリエーテル系ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサングジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 8-オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール等のグリコール成分、或いは、前記ポリエステルポリオールを開始剤とするエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシドの単独あるいは2種以上の開環重合物等が挙げられる。又、これらポリエーテル系ポリオールへの γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどの開環付加重合物も使用できる

。

【0024】

更に、公知の多価アルコール、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジメチル-1, 5-ペンタンジオール、ジメチル-1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタンジオール、シクロヘキサ-1, 4-ジオール、シクロヘキサ-1, 4-ジメタノールなどとジアリールカーボネート、ジアルキルカーボネート、あるいはアルキレンカーボネートなどとの縮合によって得られるポリ（アルキレンカーボネート）ジオールも挙げられる。

【0025】

本発明の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物は、プレポリマー（A）の末端イソシアネート基が、ジフェニルメタンジイソシアネート類のイソシアネート基からなることが好ましい。

【0026】

本発明で使用するポリイソシアネート成分としては、高い反応性と、溶融して使用することを考慮した場合、加熱時の蒸気圧が低いジフェニルメタンジイソシアネート類を用いることが好ましい。但し、性能的に問題無い範囲であれば他のポリイソシアネートを併用することも可能である。その他のポリイソシアネートとしては、例えば、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートやヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、シクロヘキサジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどの脂肪族あるいは脂環族ジイソシアネート等が挙げられる。

【0027】

ここでジフェニルメタンジイソシアネート類とは、例えば、4, 4'-ジフェ

ニルメタンジイソシアネート、2, 4-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4' 体と2, 4 体の混合物、液状MDI、クルードMDI等が挙げられる。

【0028】

本発明で使用するプレポリマー (A) を調製するには、公知慣用の種々の方法を用いることができ、特に限定はしない。

【0029】

一般的には、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーの場合は、原料イソシアネート成分に水分を除去したポリオール成分を滴下して加熱してポリオール成分の水酸基が無くなるまで反応して得られる。この反応は無溶剤で行われるが場合によっては有機溶剤中で行い、その後脱溶剤することでも得られる。有機溶剤中で反応させる場合には、酢酸エチル、酢酸 n-ブチル、メチルエチルケトン、トルエン等の公知慣用の種々の有機溶剤が使用可能であり、反応を阻害しない有機溶剤であれば特に限定しない。この場合、反応終了後、例えば、減圧加熱に代表される脱溶剤方法により溶剤を除去することが必要である。

【0030】

本発明で用いる反応性のイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー (A) を調製するに際して、必要ならば、ウレタン化反応触媒、安定剤などを本発明の目的とする溶融時の安定性や室温での架橋性を損なわない範囲で使用することも出来る。これらのウレタン化反応触媒や安定剤などは、斯かる反応の任意の段階で、加えることが出来る。

【0031】

上記ウレタン化反応触媒として、特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、トリエチルアミン、トリエチレンジアミンまたはN-メチルモルホリンなどによって代表されるような種々の含窒素化合物；酢酸カリウム、ステアリン酸亜鉛またはオクチル酸錫などによって代表されるような種々の金属塩；あるいはジブチル錫ジラウレートなどによって代表されるような種々の有機金属化合物などが挙げられる。

【0032】

また、上記安定剤として、特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、置

換ベンゾトリアゾール類などのような、紫外線に対する安定剤などであるし、更には、フェノール誘導体などのような、熱酸化に対する安定剤などであり、これらの各安定剤は、目的に応じて、適宜、選択して加えることが出来る。

【0033】

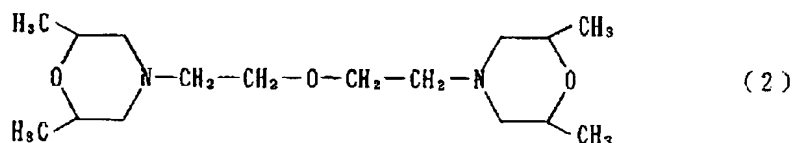
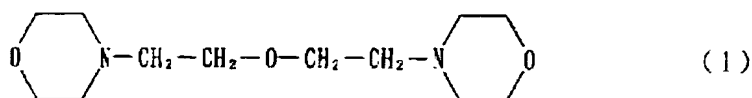
このようにして調製される当該プレポリマー（A）の数平均分子量としては、流動性や加工性などの面から、好ましくは500～500,000の範囲であり、より好ましくは1,000～100,000の範囲である。

【0034】

本発明の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物は、湿気硬化性すなわち架橋性を向上させるために、モルフォリンエーテル系架橋触媒（B）を含有することが必要であり、本発明で使用するモルフォリンエーテル系架橋触媒（B）とは、下記の構造式（1）あるいは構造式（2）で示される2, 2'-ジモルホリノエチルエーテル及び／又はジ（2, 6-ジメチルモルホリノエチル）エーテルである。

【0035】

【化1】



【0036】

本発明において、上記のモルフォリンエーテル系架橋触媒（B）の添加量としては、目的とする架橋性により適宜設定可能であるが、好ましくは0.05～5.0重量%の範囲であり、より好ましくは0.2～3.0重量%の範囲である。モルフォリンエーテル系架橋触媒（B）の添加量がかかる範囲であるならば、室温付近の比較的低温下での室温架橋性の向上と、貯蔵安定性が両立する。

【0037】

本発明の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物は、熔融時の熱安定性を付与する目的で、イオウ原子含有有機酸（C）を含有することが必要である。本発明で使用するイオウ原子含有有機酸（C）とは、スルホン酸類、スルフィン酸類、芳香族スルホン酸類から選ばれる少なくとも一種である。

【0038】

本発明で使用するスルホン酸類としては、例えば、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、メタンスルホニルクロリド、エタンスルホニルクロリド、メタンジスルホン酸、1, 2-エタンジスルホン酸、2-ヒドロキシー1-エタンスルホン酸、スルホ酢酸、2-アミノ-1-エタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等が挙げられる。また、スルフィン酸類としては、例えば、エタンスルフィン酸、エタンスルフィニルクロリド等が挙げられる。また、芳香族スルホン酸類としては、例えば、トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、置換ベンゼンスルホン酸等が挙げられる。上記イオウ原子含有有機酸は、単独使用でもよく、2種以上を併用してもよい。

【0039】

本発明で用いるイオウ原子含有有機酸（C）は、プロトン供与能力を表す「酸度関数」が-2以下であることが好ましい。酸度関数が-2以下のイオウ原子含有有機酸とは、例えば、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸などが挙げられる。酸度関数がかかる数値領域にあるならば、加熱熔融時の粘度安定化の効果が高く、少ない添加量でより優れた性能を得ることが出来る。よって、初期強度、最終強度、更には耐久性を実用上低下させることなく熔融時の熱安定に優れるものである。

上記イオウ原子含有有機酸（C）の中でも、入手の容易さ、取り扱いの点よりメタンスルホン酸がより好ましい。

【0040】

尚、本発明で云う酸度関数とは、次式（3）にて定義されるものである。

$$H_0 = -\log a_{H^+} [a_B^0 / a_A^0] \quad \cdots \cdots \text{式 (3)}$$

ここで、式（3）において、 H_0 、 a_{H^+} 、 a_A^0 、 a_B^0 はそれぞれ下記を表す。

H_0 : 酸度関数

a_{H^+} : 水素イオンの活量

a_A^0 : 指示薬の酸型 A の活量

a_B^0 : 指示薬の塩基型 B の活量

酸度関数の参考文献: 鈴木信夫, 第 4 版 実験有機化学講座, p 414 (1997)

【0041】

本発明において、イオウ原子含有有機酸 (C) の添加量としては、目的とする熔融時の熱安定性により適宜設定可能であるが、好ましくはイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーに対して、好ましくは 0.05～3.0 重量%の範囲であり、より好ましくは 0.02～0.1 重量%の範囲である。

【0042】

本発明の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物には、更に必要に応じて、粘着付与剤 (ロジン系、ロジンエステル系、水添ロジンエステル系、テルペン系、テルペンフェノール系、水添テルペン系樹脂等; また、石油樹脂としては、C₅系の脂肪族樹脂、C₉系の芳香族樹脂、および C₅系と C₉系の共重合樹脂等)、可塑剤 (ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジイソオクチルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジベンジルフタレート、ブチルベンジルフタレート、トリオクチルホスフェート、エポキシ系可塑剤、トルエンスルホアミド、クロロパラフィン、アジピン酸エステル、ヒマシ油等)、安定剤 (ヒンダードフェノール系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、ヒンダードアミン系化合物等)、充填材 (ケイ酸誘導体、タルク、金属粉、炭酸カルシウム、クレー、カーボンブラック等)、染料、顔料、蛍光増白剤、シランカップリング剤、ワックス、等の添加剤、熱可塑性樹脂等を単独もしくは複数を目的に応じて、適宜、選択して加えることができる。

【0043】

【実施例】

以下に、本発明を実施例により、一層、具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。尚、以下において、部及び%は、特に断りの無い限り、全て重量基準であるものとする。また、実施例及び比較例の

反応性ホットメルト樹脂の性状、加熱安定性、室温架橋性（耐熱クリープ特性にて代用評価を行った）は、下記の条件で測定し、その結果を表1及び表2に示した。

【0044】

[溶融粘度の測定方法]

コーンプレート型回転粘度計を用いて、無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物の125℃における溶融粘度（ $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ）を測定した。

【0045】

[NCO含有量（NCO重量％）の測定方法]

適定法にて無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物のNCO含有量（NCO重量％）を測定した

【0046】

[熱安定性の測定方法]

無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物を内容積200mlの金属缶に充填し、密閉した状態で120℃のオーブン中に18時間、36時間放置した後、ゲル化の有無を観測した。また、ゲル化に至っていないものについては経時後の125℃の溶融粘度（ $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ）を測定した。

【0047】

[耐熱クリープの測定方法]

オレフィン化粧シートとMDF（middle density fiber boards、中密度木質板）とを無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物を介して貼り合せた試験片により耐熱性クリープを以下の方法で評価した。

80℃表面温度のホットプレート上で50ミクロンPETフィルムに溶融した無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物を40ミクロンの厚みに塗布した。MDF板に無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物を塗布した50ミクロンPETフィルムを貼り合せ、線圧10Kg/cmでロールプレスを行い、接着加工試験片を作製した。接着加工試験片を幅25mmに切断し、オレフィンシート的一端に90度角剥離方向で500g/25mmの荷重を吊るした状態で60℃のオーブン中に放置して、耐熱クリープ試験を行い、ズレ距離

(mm) を測定した。尚、測定は、直後、養生 1 時間後、2 時間後、3 時間後、4 時間後のそれぞれについて行った。架橋反応の進行により 60℃ 初期クリープ特性が向上することから、室温架橋性の代用評価として試験を行った。

【0048】

《実施例 1》

1 リットル 4 つ口フラスコに数平均分子量が 3000 のアジピン酸と 1,6-ヘキサンジオールとのポリエステルポリオール 500 部、数平均分子量 1000 のネオペンチルグリコールとテレフタル酸とのポリエステルポリオールを 250 部、数平均分子量が 3500 のセバチン酸と 1,6-ヘキサンジオールとのポリエステルポリオール 250 部を 120℃ に減圧加熱して、水分 0.05% となるまで脱水した。70℃ に冷却後、イソネート 143LJ (カルボジイミド変性 MDI、三菱化学(株)製) を 240 部加えた後、90℃ まで昇温して、NCO 含有量が一定となるまで 3 時間反応してイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを得た。反応終了後、2,2'-ジメチルホリノエチルエーテル (UCAT 2041、サンアプロ社製) を 0.4 部、及びメタンスルホン酸を 0.04 部加え均一に攪拌し、本発明の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物を得た。得られた本発明の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物の性状を表 1 に示した。コーンプレート粘度計での 125℃ の熔融粘度は 12000 mPa・s であり、NCO 含有量は 2.1 重量% であった。

【0049】

《実施例 2～5》

実施例 1 と同様の操作で、表 1 に示す組成に従い、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを合成した。反応終了後に表 1 に示した添加剤を記載した添加量に従い加えた。得られた本発明の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物の性状を表 1 に示した。

【0050】

《比較例 1》

実施例 1 と同じ配合で 1 リットル 4 つ口フラスコに数平均分子量が 3000 のアジピン酸と 1,6-ヘキサンジオールとのポリエステルポリオール 500 部、

数平均分子量 1000 のネオペンチルグリコールとテレフタル酸とのポリエステルポリオールを 250 部、数平均分子量が 3500 のセバチン酸と 1,6-ヘキサンジオールとのポリエステルポリオール 250 部を 120℃ に減圧加熱して、水分 0.05% となるまで脱水した。70℃ に冷却後、イソネート 143 LJ (カルボジイミド変性 MDI、三菱化学(株)製) を 240 部加えた後、90℃ まで昇温して NCO 含有量が一定となるまで 3 時間反応し、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを得た。反応終了後、2,2'-ジモルホリノエチルエーテル (UCAT 2041、サンアプロ社製) を 0.4 部加え、均一に攪拌し無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物を得た。得られたホットメルトウレタン樹脂組成物のコーンプレート粘度計での 125℃ の熔融粘度は 14000 mPa・s であり、NCO 含有率は 2.1 重量% であった。

【0051】

《比較例 2》

比較例 1 と同様の操作によりウレタンプレポリマーを得た。反応終了後にメタンスルホン酸 0.04 部加え均一に攪拌し無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物を得た。得られたホットメルトウレタン樹脂組成物のコーンプレート粘度計での 125℃ の熔融粘度は 15000 mPa・s であり、NCO 含有率は 2.1 重量% であった。

【0052】

《比較例 3》

比較例 1 と同様の操作によりウレタンプレポリマーを得た。反応終了後に 89%リン酸 0.05 部と 2,2'-ジモルホリノエチルエーテル (UCAT 2041、サンアプロ社製) を 0.4 部加え均一に攪拌し無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物を得た。得られたホットメルトウレタン樹脂組成物のコーンプレート粘度計での 125℃ の熔融粘度は 13000 mPa・s であり、NCO 含有率は 2.1 重量% であった。

【0053】

【表1】

表 1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
プレポリマ組成比(重量部)					
1,6-ヘキサジオールジヘートジオール;OH基当量重量=1500	500	500	500	500	500
ネペンチルグリコールテフタレートジオール;OH基当量重量=500	250	250	250	250	250
1,6-ヘキサジオールセバツテート;OH基当量重量=1750	250	250	250	250	250
イソネート143LJ(カルボジイミト変性MDI, 三菱化学製)	240	240	240	240	240
メタンスルホン酸	0.04	0.1	0.04	0.4	
トリフルオロ酢酸					0.1
89%リン酸					
U-c a t 2041	0.4	0.8	0.15	1.5	0.4
熔融粘度(mPa・s, 125℃)	12000	10000	12000	13000	12000
NCO含有量(重量%)	2.1	2.2	2.1	2.1	2.1
熱安定性 熔融粘度(mPa・s, 125℃)					
初期	12000	12000	11000	12000	11000
18時間後	18000	22000	14000	25000	16000
36時間後	29000	35000	23000	55000	25000
耐熱クリープ					
直後	落下	落下	落下	7mm	落下
1時間後	15mm	9mm	落下	合格	落下
2時間後	合格	合格	落下	合格	30mm
3時間後	合格	合格	28mm	合格	合格

【0054】

【表 2】

表 2	比較例1	比較例2	比較例3
ポリホリマ組成比(重量部)			
1,6-ヘキサジオールジヘートジオール OH基当量重量=1500	500	500	500
ネペンチルグリコールテトラレートジオール OH基当量重量=500	250	250	250
1,6-ヘキサジオールセバツテート OH基当量重量=1750	250	250	250
イソネート143LJ(カルボジイミド変性MDI, 三菱化学製)	240	240	240
マンソルホン酸		0.04	
トリフルオ酢酸			
89%リン酸			0.05
U-c a t 2041	0.4		0.4
熔融粘度 (mPa・s, 125°C)	14000	15000	13000
NCO含有量 (重量%)	2.1	2.1	2.1
熱安定性 熔融粘度 (mPa・s, 125°C)			
初期	12000	13000	15000
18時間後	22000	29000	30000
36時間後	ゲル化	ゲル化	ゲル化
耐熱クリープ			
直後	落下	落下	落下
1時間後	20mm	落下	10mm
2時間後	合格	落下	合格
3時間後	合格	落下	合格
4時間後	合格	落下	合格

【0055】

【発明の効果】

本発明の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物は、室温で高い架橋性を有し、且つ熔融時の経時増粘が少なく粘度安定性に優れることを特徴とする。このため、実用上、熔融塗布装置を使用して、該無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物を用いる際に、増粘挙動が少なく、塗布して接着剤やコーティング材として使用した場合に早期に耐熱性や接着性が発現するため、作業性及び性能面で極めて優れる。本発明の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物は、接着剤、コーティング材、バインダー等の用途に極めて有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 室温で高い架橋性を有し、且つ熔融時の経時増粘が少なく粘度安定性に優れる新規にして有用なる無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物として、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（A）に、架橋促進剤としてモルフォリンエーテル系架橋触媒（B）を用い、更に反応抑制剤としてイオウ原子含有有機酸（C）を用いることを特徴とする。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 8 2 8 8 5
受付番号	5 0 2 0 1 4 5 2 5 3 0
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 9 月 3 0 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年 9月27日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 8 2 8 8 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 8 8 6]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都板橋区坂下 3 丁目 3 5 番 5 8 号

氏 名

大日本インキ化学工業株式会社